

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126001

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 3/38

3/48

H 0 1 M 8/06

R

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-294073

(22) 出願日 平成5年(1993)10月29日

(71) 出願人 591261509

株式会社エクス・リサーチ

東京都千代田区外神田2丁目19番12号

(72) 発明者 谷崎 勝二

東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株式会社エクス・リサーチ内

(72) 発明者 小原 伸哉

東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株式会社エクス・リサーチ内

(72) 発明者 石子 超基エクス・リサーチ内

東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株式会社エクス・リサーチ内

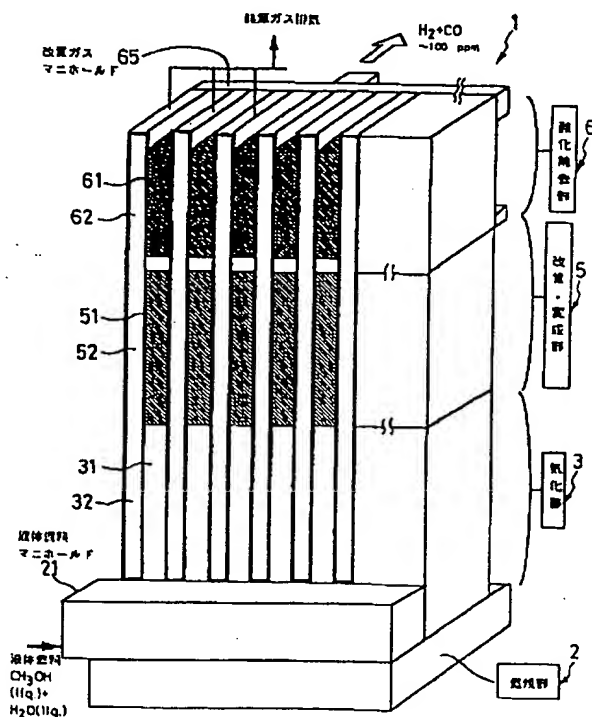
(74) 代理人 弁理士 近島 一夫

(54) 【発明の名称】 燃料改質装置

(57) 【要約】

【目的】 小型で熱損失が少なく、しかも改質ガス中の一酸化炭素濃度を低く抑えることのできる燃料改質装置を提供する。

【構成】 気化部3と改質・変成部5と酸化除去部6とを、それぞれ気化層31と加熱層32、改質触媒層51と加熱層52、酸化触媒層61と加熱層62の積層構造とし、しかも燃焼部2と共に一体的に連設する。この構成により、従来のものに比べて大幅に小型化することができると同時に、燃焼部2で発生させた熱源ガスの熱を、その損失を非常に小さく抑えて有効に利用することができる。さらに、改質・変成部5で改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減させるとともに、酸化除去部6でも残存一酸化炭素濃度を低減させるため、燃料電池に供給する改質ガス中の一酸化炭素濃度を、その燃料電池に対して悪影響を与えることのない程度の濃度(約100ppm)にまで確実に低減させることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 改質原料を、水蒸気改質によって、水素を主成分とする改質ガスに変換する燃料改質装置において、

熱源ガスを発生する燃焼部と、

上記改質原料を上記燃焼部からの熱源ガスによって加熱酸化させることにより、改質原料ガスを生成する気化部と、

上記気化部からの改質原料ガスを、上記燃焼部からの熱源ガスで加熱した改質触媒によって、水素を主成分とする改質ガスに変換するとともに、該改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減させる改質・変成部と、

上記改質・変成部からの改質ガス中の残存一酸化炭素濃度を、一酸化炭素選択酸化触媒によって低減させる酸化除去部と、

を備え、

上記気化部は、上記改質原料を通す気化層と、上記燃焼部からの熱源ガスを通して上記気化層内の改質原料を加熱する加熱層とが交互に配列されて積層構造を成し、

上記改質・変成部は、改質触媒を内蔵して上記気化部の気化層からの改質原料ガスを通す改質触媒層と、上記気化部の加熱層を通過した熱源ガスを通して上記改質触媒層内の改質触媒を加熱する加熱層とが交互に配列されて積層構造を成し、

上記酸化除去部は、一酸化炭素選択酸化触媒を内蔵して上記改質・変成部からの改質ガスを通す酸化触媒層と、上記改質・変成部の加熱層を通過した熱源ガスを通して上記酸化触媒層内の一酸化炭素選択酸化触媒を加熱する加熱層とが交互に配列されて積層構造を成し、

かつ、上記燃焼部と気化部と改質・変成部と酸化除去部とが、一体的に連設されて成ることを特徴とする燃料改質装置。

【請求項2】 上記改質・変成部からの改質ガス中の一酸化炭素濃度を検出する検出手段と、  
該検出手段が検出した上記改質・変成部からの改質ガス中の一酸化炭素濃度に応じて、該改質・変成部に導入する上記燃焼部からの熱源ガスの量を制御する制御手段と、

を備えたことを特徴とする請求項1記載の燃料改質装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池を含む発電システムに設けられ、メタノールやLNGなどの化石燃料を改質して、燃料電池の燃料となる、水素を主成分とする改質ガスを生成する燃料改質装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料改質装置では、メタノールやLNGなどの化石燃料から成る改質原料を加熱気化して改質原料ガスを生成し、その改質原料ガスに水蒸気を混合す

る、いわゆる水蒸気改質を施して改質ガスを生成する。この改質ガスには、燃料電池の電極触媒の触媒毒となつて電池寿命を低下させる一酸化炭素が多く含まれているため、その改質ガス中の一酸化炭素濃度を、触媒による変成反応を利用して低減させ、燃料電池の燃料である、水素を主成分とする改質ガスを生成する。

【0003】 従来のこの種の燃料改質装置には、例えば特開平4-71169号公報に、燃料電池発電システムの起動方法として開示されたものがある。

【0004】 その従来の燃料改質装置では、改質原料を加熱気化して改質原料ガスを生成する気化器と、その改質原料ガスに水蒸気改質を施して、水素を主成分とする改質ガスを生成する改質器と、その改質ガス中の一酸化炭素濃度を触媒によって低減させる変成器とが、それぞれ独立した装置として設けられている。

【0005】 そして発電システムの起動時には、先ず改質器を、バーナ加熱によって改質ガスの露点温度以上にまで昇温し起動する。次いで、改質原料中の水蒸気比を過剰にすることによって改質反応を起こさせる。この時、改質ガス中の一酸化炭素濃度は、変成器通過後と同レベルに低減されている。次いで改質ガスを、変成器をバイパスする側路を通して燃料電池に導入する。次いで燃料電池を発電状態とし昇温する。次いで、変成器を昇温し起動する。次いで上記変成器バイパス用の側路を閉じて、改質ガスを変成器に導入する。最後に、変成後の改質ガスを燃料電池に供給する。

【0006】 上記燃料改質装置およびその装置を含む発電システムの起動手順によると、改質器および燃料電池の昇温の間は、変成器には改質ガスを通さず、よつて変成触媒は、ヒータのみによる加熱により、触媒全体が活性温度に達するまでゆっくりと一様に昇温される。即ち、変成触媒が局部的に加熱されることがないため、その変成触媒の熱劣化を防止することができる。また、十分に昇温されていない変成触媒に改質ガスを通すことがないため、変成触媒層における結露を防止して、その結露による変成器のガス流通障害を回避することができる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来の燃料改質装置では、次のような問題点があった。

(1) 変成器は、改質ガスのバイパス路に挟まれて位置するために、改質部とも明らかに独立した状態で設置される。従つて、装置が大型化し、またそれによつてガス移送時の放熱による熱損失が大きくなる。

(2) 変成器は、急速加熱と局部加熱を避けるように、変成器内に取り付けられたヒータにより時間をかけて加熱される。発電システムにおける最大の熱源は、バーナによる燃焼ガスであり、その燃焼ガスの熱量だけでも、改質器、変成器、燃料電池の3機器の起動には充分である。従つて、バーナとは別個に変成用のヒータを設ける

こと自体が、変成触媒の局部加熱の原因となり、また熱エネルギーの浪費と装置の大型化を招く。

(3) 変成器が起動するまでは、改質器における改質反応によって、2倍当量の水蒸気を含む改質原料ガスから得られた改質ガスが燃料電池に導入されることになる。その際、改質器内では、改質反応と同時に変成反応も起こり、その変成反応によって改質ガス中の一酸化炭素濃度はある程度は低減されるが、かなりの濃度の一酸化炭素を含む改質ガスが燃料電池に導入されてしまう。特に、改質器の作動温度が高温になると、改質反応が主になるため、改質ガス中の一酸化炭素濃度は一層高くなる。この改質ガス中の一酸化炭素は、燃料電池の電極触媒の触媒毒となるため、燃料電池導入段階では約100ppmにまで低減させる必要がある。

【0008】本発明は、上述のような問題点を解決するためになされたもので、小型で熱損失が少なく、しかも改質ガス中の一酸化炭素濃度を低く抑えることのできる燃料改質装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る燃料改質装置(1)は、熱源ガスを発生する燃焼部(2)と、改質原料を上記燃焼部からの熱源ガスによって加熱気化させることにより改質原料ガスを生成する気化部(3)と、その気化部からの改質原料ガスを、上記燃焼部からの熱源ガスで加熱した改質触媒によって、水素を主成分とする改質ガスに変換するとともに、その改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減させる改質・変成部(5)と、その改質・変成部からの改質ガス中の残存一酸化炭素濃度を一酸化炭素選択酸化触媒によって低減させる酸化除去部(6)と、を備えている。

【0010】そして上記気化部(3)は、改質原料を通す気化層(31)と、上記燃焼部(2)からの熱源ガスを通して上記気化層内の改質原料を加熱する加熱層(32)とが交互に配列されて積層構造を成す。

【0011】上記改質・変成部(5)は、改質触媒を内蔵して上記気化部の気化層からの改質原料ガスを通す改質触媒層(51)と、上記気化部の加熱層を通過した熱源ガスを通して上記改質触媒層内の改質触媒を加熱する加熱層(52)とが交互に配列されて積層構造を成す。

【0012】上記酸化除去部(6)は、一酸化炭素選択酸化触媒を内蔵して上記改質・変成部からの改質ガスを通す酸化触媒層(61)と、上記改質・変成部の加熱層を通過した熱源ガスを通して上記酸化触媒層内の一酸化炭素選択酸化触媒を加熱する加熱層(62)とが交互に配列されて積層構造を成す。

【0013】さらに、上記燃焼部(2)と気化部(3)と改質・変成部(5)と酸化除去部(6)とが、一体的に連設されて成ることを特徴とするものである。

【0014】

【作用】上記構成の燃料改質装置(1)において、気化

部(3)では、気化層(31)に導入された改質原料を、加熱層(32)に導入された燃焼部(2)からの熱源ガスによって加熱気化して改質原料ガスを生成する。

【0015】上記改質・変成部(5)では、改質触媒層(51)内の改質触媒を、加熱層(52)に導入された熱源ガスによって加熱する。そして、改質触媒層(51)内の、改質触媒が250～300℃の温度範囲にあるガス進行方向上流域では、水蒸気改質反応によって、上記気化部(3)の気化層(31)からの改質原料ガスを改質ガスに変換する。また、熱源ガスの温度低下により改質触媒が150～200℃の温度範囲にあるガス進行方向下流域では、変成反応によって改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減させる。

【0016】さらに、上記酸化除去部(6)では、酸化触媒層(61)内の一酸化炭素選択酸化触媒を、加熱層(62)に導入された熱源ガスによって加熱する。そして、酸化触媒層(61)内の一酸化炭素選択酸化反応によって、上記改質・変成部(5)からの改質ガス中の残存一酸化炭素濃度を低減させる。

【0017】上記燃料改質装置(1)では、気化部(3)と改質・変成部(5)と酸化除去部(6)とを、それぞれ気化層(31)と加熱層(32)、改質触媒層(51)と加熱層(52)、酸化触媒層(61)と加熱層(62)の積層構造とし、しかも燃焼部(2)と共に一体的に連設したため、従来のものに比べて大幅に小型化することができる。それと同時に、燃焼部(2)で発生させた熱を、その損失を非常に小さく抑えて有効に利用することができる。

【0018】また、改質・変成部(5)で改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減させるとともに、酸化除去部(6)でも残存一酸化炭素濃度を低減させるようにしたため、燃料電池に供給する改質ガス中の一酸化炭素濃度を、その燃料電池に対して悪影響を与えることのない程度の濃度(約100ppm)にまで確実に低減させることができる。

【0019】なお、上記カッコ内の符号は、図面を参照するためのものであり、何等本発明の構成を限定するものではない。

【0020】

【実施例】以下、図面に基づいて本発明の実施例を説明する。

【0021】図1は、本発明に係る燃料改質装置の前方より見た斜視図、図2は、同じ燃料改質装置の後方より見た斜視図、また図3は、同じ燃料改質装置のブロック構成図である。

【0022】図のようにこの燃料改質装置1は、下方から上方へ、燃焼部2と、気化部3と、改質・変成部5と、酸化除去部6とを一体的に連設して構成されている。これら各部の構成について下記に説明する。

【0023】上記燃焼部2は、熱源ガスを発生するもの

で、熱源としては例えば、改質装置 1 外のメタノールタンク 7 からメタノールポンプ 9 により供給される液体メタノールを燃料とし、ブロウ 10 によりバルブ 11 を介して供給される空気を燃焼助剤としたバーナーが利用される。燃料の液体メタノールは、この燃焼部 2 の上部に設けられた液体燃料マニホールド 21 を通して供給される。またこの燃焼部 2 には、燃料改質装置 1 の改質ガス供給先である燃料電池からの余剰水素が、バルブ 12 を介して供給される。

【0024】上記気化部 3 は、改質原料、例えば上記メタノールタンク 7 からの液体メタノールと、水蒸気発生器 13 に内蔵されている内タンクからの水とより成る混合液体原料を、燃焼部 2 からの熱源ガスによって加熱気化させることにより、改質原料ガスを生成するもので、改質原料を通して気化させる気化層 31 と、燃焼部 2 からの熱源ガスを通す加熱層 32 とが立てられた状態で交互に配列されて積層構造を成している。

【0025】上記改質・変成部 5 は、気化部 3 からの改質原料ガスを、燃焼部 2 からの熱源ガスで加熱した改質触媒によって、水素を主成分とする改質ガスに変換するとともに、その改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減させるもので、改質触媒を内蔵して気化部 3 からの改質原料ガスを通す改質触媒層 51 と、気化部 3 の加熱層 32 を通過した燃焼部 2 からの熱源ガスを通す加熱層 52 とが立てられた状態で交互に配列されて積層構造を成している。つまり改質触媒層 51 は気化部 3 の気化層 31 の上端に連設され、加熱層 52 は気化部 3 の加熱層 32 の上端に連設されている。また改質触媒は、銅、亜鉛等から成るもので、改質触媒層 51 の内壁に含浸、溶射、電着、スパッタ塗付等により担持、あるいは層内に充填されている。

【0026】上記酸化除去部 6 は、改質・変成部からの改質ガス中の一酸化炭素濃度を、一酸化炭素選択酸化触媒によって酸化除去させるもので、その一酸化炭素選択酸化触媒を内蔵して改質・変成部 5 からの改質ガスを通す酸化触媒層 61 と、改質・変成部 5 の加熱層 52 を通過した燃焼部 2 からの熱源ガスを通す加熱層 62 とが立てられた状態で交互に配列されて積層構造を成している。即ち酸化触媒層 61 は改質・変成部 5 の改質触媒層 51 の上端に連設され、加熱層 62 は改質・変成部 5 の加熱層 52 の上端に連設されている。

【0027】この酸化除去部 6 の酸化触媒層 61 に内蔵される一酸化炭素選択酸化触媒は、水素を酸化させずに、つまり水が生成する反応を抑制して、一酸化炭素との酸化反応を選択的に推進する機能を有する触媒であり、その一酸化炭素選択酸化触媒としては、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の貴金属系触媒が用いられる。またこの触媒は、酸化触媒層 61 の内壁に含浸、溶射、電着、スパッタ塗付等により担持、あるいは層内に充填されてい

る。

【0028】そしてこの酸化除去部 6 には、ブロウ 19 からの空気が供給される。その空気を導入するための空気マニホールド 63 が、酸化除去部 6 の下部に設けられている。さらにこの酸化除去部 6 の上部には、各酸化触媒層 61 からの改質ガスをまとめて燃料電池へ導く改質ガスマニホールド 65 が設けられている。

【0029】この燃料改質装置 1 では、以上の構成に加えて、改質・変成部 5 からの改質ガス中の一酸化炭素濃度を検出する CO センサ (検出手段) 20 と、その CO センサ 20 が検出した改質・変成部 5 からの改質ガス中の一酸化炭素濃度に応じて、この改質・変成部 5 の加熱層 52 に供給する熱源ガスの量を制御するコントローラ (制御手段) 30 とが設けられている。本実施例の場合、コントローラ 30 は、CO センサ 20 の検出結果に基づいてバルブ 17 を調整し、燃焼部 2 に導入するメタノール流量を調整することにより、ブロウ 16 から気化部 3 へ供給する空気量を調整することにより、後述のごとく、改質・変成部 5 からの改質ガス中の一酸化炭素濃度が所定値より高ければ、改質・変成部 5 の加熱層 52 への熱源ガスの量を減少させるように制御する。またこのコントローラ 30 は、燃焼部 2 に供給される空気と余剰水素との量を調整するバルブ 11、12 をも制御する。

【0030】次に、上記構成の燃料改質装置 1 の作用を、ガスの流れに従い、図 1～図 3 および図 4 の説明図を用いて説明する。

【0031】気化部 3 の気化層 31 にメタノールタンク 7 からの液体メタノール (改質原料) を、水蒸気発生器 13 からの水と共に導入するとともに、加熱層 32 に燃焼部 2 からの熱源ガスを導入して、気化層 31 を通る混合液体原料を 110～150℃に加熱する。すると混合液体原料は、図 4 中の①式に示す気化反応 (吸熱反応) により液体表面から気化し、改質原料ガスとなる。

【0032】次いで、上記気化部 3 の気化層 31 で生成された改質原料ガスを、改質・変成部 5 の改質触媒層 51 に導入するとともに、気化部 3 の加熱層 32 を通過した熱源ガスを、この改質・変成部 5 の加熱層 52 に導入して、改質触媒層 51 内の改質触媒を、その改質触媒が最も活性化する 250～300℃に加熱する。すると、改質触媒と改質原料ガスとの間で、図 4 中の②式に示す水蒸気改質反応 (吸熱反応) が起こり、改質原料ガスは、水素を主成分とする改質ガスに変換される。この改質ガスには、二酸化炭素および濃度約 1% (10000 ppm) の一酸化炭素が含まれている。

【0033】また、上記改質・変成部 5 の加熱層 52 を下方から上方へ流れる熱源ガスは、改質反応が吸熱反応であることから、その加熱層 52 の下流域 (上方) では温度が低下する。このため、その加熱層 52 の下流域に対応する改質触媒層 51 内の改質触媒の温度は、150

～200℃に低下する。すると改質触媒は、この温度範囲では変成触媒として機能するようになり、図4中の③式に示す変成反応（発熱反応）によって改質ガス中の一酸化炭素は、同じ改質ガス中の余剰水分と反応して二酸化炭素に転化し、濃度が低減する。

【0034】即ち、改質・変成部5において、改質触媒層51内の、改質触媒が250～300℃の温度範囲にあるガス進行方向上流域では、水蒸気改質反応によって改質原料ガスを改質ガスに変換し、また改質触媒が150～200℃の温度範囲にあるガス進行方向下流域では、変成反応によって改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減させる。従って、この改質・変成部5の加熱層52に導入する熱源ガスの量を調整すれば、改質触媒層51内の改質触媒の温度分布を変えて、改質反応領域と変成反応領域との比率を変え、改質ガス中の一酸化炭素濃度を調整することが可能になる。

【0035】そこで本実施例では、COセンサ20により、改質・変成部5からの改質ガス中の一酸化炭素濃度を検出し、その検出の結果、一酸化炭素濃度が所定の値、例えば1000ppmより高ければ、コントローラ30により加熱層52への熱源ガスの量を減少させて改質触媒の温度を低下させ、それにより変成反応領域を拡大させて、一酸化炭素濃度を所定値まで低減させるように自動的に制御する。

【0036】このようにして改質・変成部5で生成され、しかも一酸化炭素濃度が所定値以下に低減された改質ガスを、続いて酸化除去部6の酸化触媒層61に導入する。それとともに、気化部3と改質・変成部5との加熱層32、52を通過した燃焼部2からの熱源ガスを、この酸化除去部6の加熱層62に導入する。すると酸化触媒層61内の一酸化炭素選択酸化触媒と改質ガスとの間で、図4中の④式に示す一酸化炭素選択酸化反応が起こり、改質ガス中に残る一酸化炭素は二酸化炭素に酸化されるため、一酸化炭素濃度はさらに低減する。

【0037】この一酸化炭素選択酸化触媒の反応温度は室温～200℃であり、加熱層62を通る熱源ガスからその熱を得る。ただしその一酸化炭素選択酸化反応は発熱反応であるため、反応開始後は加熱する必要はなく、よって改質・変成部5の加熱層52を通過してきた熱源ガスの温度が低下していても問題はない。

【0038】そして上記酸化除去部6で、改質ガス中の残存一酸化炭素濃度を、燃料電池に悪影響を及ぼさない程度の約100ppmにまで低減させた後、その改質ガスを燃料電池に送る。その際、酸化除去部6からの改質ガスを、水蒸気発生器13に通すことにより加湿する。また、酸化除去部6の加熱層62を通過した熱源ガスを水蒸気発生器13に通すことにより、その熱源ガス中の

水分を除去し、その他の成分は排気する。

【0039】なお、燃料電池における改質ガスの余剰水素は、燃焼部2の燃料ガスとして利用する。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る燃料改質装置では、気化部と改質・変成部と酸化除去部とを、それぞれ気化層と加熱層、改質触媒層と加熱層、酸化触媒層と加熱層の積層構造とし、しかも燃焼部と共に一体的に連設したため、従来のものに比べて大幅に小型化することができる。それと同時に、燃焼部で発生させた熱を、その損失を非常に小さく抑えて有効に利用することができる。従って、各部に別個にヒータ等の加熱装置を設ける必要がない。

【0041】また、改質・変成部で改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減させるとともに、酸化除去部でも残存一酸化炭素濃度を低減させるようにしたため、燃料電池に供給する改質ガス中の一酸化炭素濃度を、その燃料電池に対して悪影響を与えることのない程度の濃度（約100ppm）にまで確実に低減させることができる。

【0042】さらに、実施例のように、改質・変成部からの改質ガス中の一酸化炭素濃度に応じて、その改質・変成部に導入する燃焼部からの熱源ガスの量を制御すれば、改質触媒層における改質反応領域と変成反応領域との比率を変えて、一酸化炭素濃度を常に所定値まで低減させるように自動的に、かつ効率的に調整することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における燃料改質装置の前方より見た斜視図。

【図2】同じ燃料改質装置の後方より見た斜視図。

【図3】同じ燃料改質装置のブロック構成図。

【図4】同じ燃料改質装置の作用を、ガスの流れに従って説明する図。

【符号の説明】

1 燃料改質装置

2 燃焼部

3 気化部

31 気化層

32 加熱層

40 5 改質・変成部

51 改質触媒層

52 加熱層

6 酸化除去部

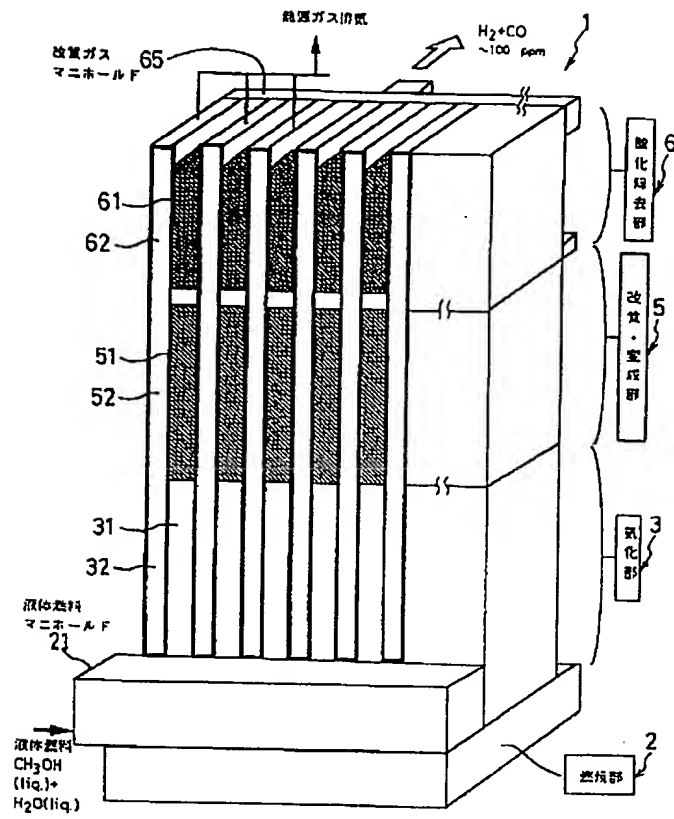
61 酸化触媒層

62 加熱層

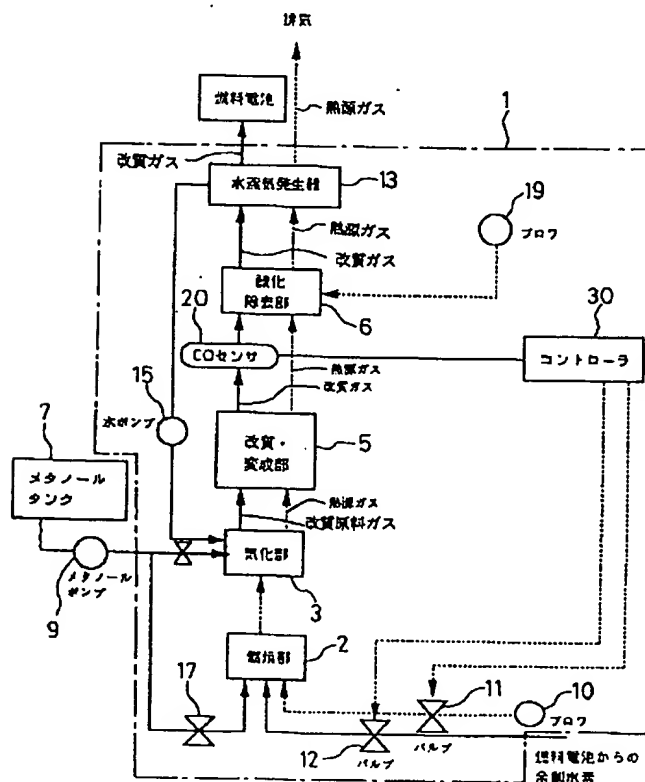
20 COセンサ（一酸化炭素濃度検出手段）

30 コントローラ（熱源ガス量制御手段）

【図1】



【図3】



【図4】

